

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—99340

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月21日

B 01 J 35/04

7624—4G

B 01 D 53/36

1 0 3

7404—4D

C 04 B 41/06

6771—4G

F 01 N 3/28

6718—3G

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 耐熱衝撃性ハニカム担体とその製造法

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

日本特殊陶業株式会社内

⑮ 特 願 昭55—172821

⑯ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社

⑰ 出 願 昭55(1980)12月8日

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

⑱ 発 明 者 西尾信二

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱衝撃性ハニカム担体とその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 断面が円形又は多角形の管状通路を平行に隣接配置したセラミツクハニカム構造体において、中心軸より外側面に向つて線熱膨脹係数が大きくなっていることを特徴とする耐熱衝撃性ハニカム担体。

2. コージライト及び / 又は焼成によりコージライトを生成する原料粉末と有機質結合剤を混和し、周知の方法でハニカム構造体に成形したのち、焼成前又は焼成後に焼成によりアルミナ及び / 又はムライトとなる物質を中心軸より外側面に向つて中心軸周辺よりも多量に付着させ焼成することを特徴とする耐熱衝撃性ハニカム担体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は内燃機関の排気ガス浄化用触媒担体に用いるハニカム構造体に係り、詳しくは排気ガス通路に設定した時、より優れた耐熱衝撃性を有す

るハニカム構造体とその製造法に関するものである。

内燃機関の排気ガス浄化には、コージライトよりなるハニカム構造体が担体として用いられてきたが、耐熱衝撃性が不十分で、このため、コージライトの結晶をある一定の方向に揃えることによつてより低膨脹化する等の工夫がなされていたが原料の選択、押出し方法等に難しい注意が必要で、耐熱衝撃性にも今一步不安があつた。本発明者はこのようなハニカム型触媒を排気通路に設置した時、排気ガスはハニカムの中心軸周辺をより多量に通過するために、中心軸付近の温度は周辺よりも早く且つ高温となるため、中心の膨脹よりも周辺の膨脹が小さく、従つて周辺に張力が働き、セラミツク材料は張力に弱いから、この部分よりキ裂が入ることを認め、外周付近の熱膨脹係数を中心軸付近の熱膨脹係数よりも大きくすれば、前記の張力が解消してキ裂を発生し難いことを見出し、本発明を完成した。即ち本発明は断面が円形又は多角形の管状通路を平行に隣接配置したセラミツ

クハニカム構造体において、中心軸より外側面に向つて線膨脹係数が大きくなつてゐることを特徴とする耐熱衝撃性ハニカム担体及びその製造法として、コージライト及び/又は焼成によりコージライトを生成する原料粉末と有機質結合剤を混和し、周知の方法でハニカム構造体に成形したのち焼成前又は焼成後に、焼成によりアルミナ及び/又はムライトとなる物質を中心軸より外側面に向つて中心軸周辺よりも多量に付着させ、焼成することを特徴とする耐熱衝撃性ハニカム担体の製造法を提供するものである。

こゝでハニカム構造体としては、コージライト、窒化珪素、ムライト、チタン酸アルミ、スピネル又はこれらの混合物等低膨脹で融点の高いセラミツクなら何れでもよく、一般に多孔質であることが望ましい。これに周知のCO、HC、NO_x等を浄化する触媒を付けて排気管中に設置すれば、排気ガスは中央を最も多く通過するために、温度は中央が最も高く600~800℃、周辺はこれより低く300~500℃となり、この温度差のために、外周は膨

脹が中心付近の1/2~3/4程度となり、外周よりキズを生じる原因となる。そこで外周へ向つて膨脹係数を大きくすれば、中心部と外周部の膨脹の差は減少し、熱衝撃に著しく強いものとなる。

次に本発明による耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法について述べる。原料はコージライト、窒化珪素、ムライト、チタン酸アルミ及び/又はスピネル等又は焼成によりこれらになる物質又はこの混合物の粉末に有機質の結合剤を加え、周知の方法、即ち口金による押出し法等でハニカム型に成形する。次に上記各物質よりも膨脹係数の大きい物質又は焼成により膨脹係数の大きくなる物質を中心よりも外周に向つて多く付着させる。これらの物質名は、種々あるがスピネル以外にはAl₂O₃が強度も高める点で好ましい。しかし本発明はこれに拘らず、コージライト、窒化珪素、チタン酸アルミには、ムライトも有効に組合せることができる。スピネルに対しては、マグネシヤ、ジルコニア、フオルステライト等が適している。これらを付着するには、ハニカム成形後バインダーのあ

る状態でも、仮焼又は本焼後でもよいから、前記膨脹係数の大きい物質の泥漿又は液体、コロイド等を端面より管状通路に通過し、余分な液体を圧搾空気で吹きとばしたり、遠心分離機で取り除けばよい。この後の工程は乾燥、仮焼による有機質の結合材の除去、本焼成等と行えばよい。この時表面に付着したり又は内部に滲透した膨脹係数の大きい物質は高温による本焼の工程で、ハニカムの薄壁(ウェブ)の中心迄拡散し、均一化して中心軸付近と外側面付近とで膨脹係数の違いを生じ、排気管内に設置した時も中心軸付近と外側面付近の温度差による膨脹差を補償して、熱応力を緩和し、耐熱衝撃性を高めるものである。以下実施例によつて1例をより具体的に説明するが、本発明はこれによつて限定されるものではない。

実施例

市販の合成コージライト粉末を10μ以下に粉碎し、触水硬化型ポリウレタン樹脂を加えて混練し、周知のハニカム構造体押出し装置にて、外径100mm、長さ100mm、1平方インチ当りのセ

ル数300ヶ/cm²厚さ0.15mm、セル形状正方形のハニカム構造体を60個成形し40個を分離し試料Aとした。次にそのうちの20個は徐々に加熱して1000℃に2時間保つことによつて仮焼成し試料Bとした。次にA、B各20個共、各10個づつに分け、α-Al₂O₃10重量%を含む泥漿又はコロイダルアルミナ10重量%を含むコロイダル溶液を端面外周より30mmの場所に通過させ、圧搾空気で余分な液を吹きとばし乾燥後再度外周より15mmの場所に通過させ乾燥した。これを第1図2及び3に示す。これらを1350℃に2時間焼成してハニカム構造体を製造した。次に別に本発明によるアルミナコートを行う以外はすべて同様にして比較品Rを製造し、これに周知の方法で、γ-Al₂O₃を付着し、次いで1g当たり0.5gの割合で白金触媒を担持し、排気量2000ccのガソリン内燃機関の排気管に取り付け、運転したところ、中心部は650℃、外側面より内部へ10mm付近は450℃であつた。そこで、この温度に昇温し次いで冷却する操作を1000回繰り返したところ、

第1図の如き割合で破壊が起つた。

試料	破壊温度 (1000°C)	外側面より30mm内に 15mmに厚くコートした アルミナ原料	線膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)		破壊 個数
			中央	外側面より内 部へ10mm入つ た点	
A1	なし	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	17	27	0
A2	"	コロイダルアルミナ	17	25	0
B1	あり	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	17	28	0
B2	"	コロイダルアルミナ	17	25	0
R	—	—	17	17	9

第 1 表

第1図は本発明によるハニカム構造体の斜視図。

- 1…ハニカム構造体
2…外側面より15mmのアルミナコートの特により部分
3…外側面より30mmのアルミナコートのやゝ多い部分

特許出願人 日本特殊陶業株式会社
代表者 小川 修次



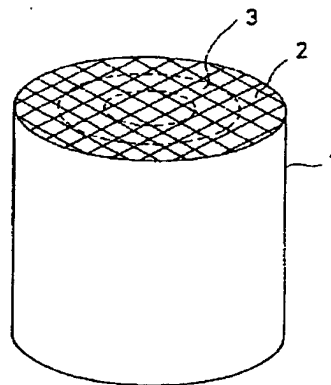
実施例2

実施例1と同様にしてハニカムを押出し成形したあと、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のスピネルとする以外は A_1 と同様にして $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の泥漿を被覆し、次いで中央より直径40mmの部分に水を少量流してスピネルの粉末を減少し次第に流水量を更に減少し外周へ向つてスピネル付着量を次第に多くしたのち、 A_1 と同様に焼成してハニカム型造体とした。これに白金とロジウム触媒を付着し、実施例1と同様にテストしたところ線膨張係数は中央部で $17 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 外側面より内部へ10mm入った点で $29 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ で破壊個数は0であつた。

以上記載した如く、本発明による、外側面の膨張係数を中心部より大きくしたハニカム構造体は排気管に取り付けた時、著しい耐熱衝撃性を示した。又工程も簡単で量産に適し機械強度も向上した。更にハニカム構造体の膨張係数が金属ケースのそれに近づき、高温でもハニカム構造体と金属ケースの間に隙間が生じる問題も少くなつた。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図



BEST AVAILABLE COPY